

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

Є.Д. Дьяков

ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНІ МАТЕРІАЛИ

Розділ «Активні діелектрики»

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів 2 курсу денної, 3 курсу заочної і прискореної форм навчання
освітньо-кваліфікаційного рівня «бакалавр» за спеціальністю
141 – Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка)*

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова

2019

Дьяков Є. Д. Електротехнічні матеріали. Розділ «Активні діелектрики» : конспект лекцій з дисципліни (для студентів 2 курсу денної, 3 курсу заочної і прискореної форм навчання освітньо-кваліфікаційного рівня «бакалавр» за спеціальністю 141– Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка) / Є. Д. Дьяков ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019. – 29 с.

Автор:

канд. техн. наук, доц. Є. Д. Дьяков

Рецензент

В. М. Охрименко, кандидат технічних наук, доцент кафедри електропостачання та електроспоживання міст (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова)

Рекомендовано кафедрою систем електропостачання та електроспоживання міст, протокол № 6 від 28.12.2018.

Конспект лекцій складено з метою допомогти студентам електротехнічних спеціальностей вишів під час підготовки до занять, заліків та іспитів з розділу «Активні діелектрики» курсу «Електротехнічні матеріали».

© Є. Д. Дьяков, 2019

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019

ЗМІСТ

Вступ	4
1 Сегнетоелектрики	4
2 П'єзоелектрики.....	12
3 Електрети	19
4 Піроелектрики	23
Список рекомендованих джерел.....	29

ВСТУП

Активними називаються діелектрики, властивостями яких можна керувати за допомогою зовнішніх енергетичних впливів – температури, тиску, напруженості електричного поля і так далі. Такі діелектрики використовуються в різноманітних датчиках, перетворювачах, генераторах, модуляторах та інших активних елементах.

Властивості активних діелектриків мають тверді, рідкі, газообразні речовини. За будовою і властивостями їх можна поділити на полярні та неполярні, кристалічні і аморфні діелектрики.

До числа активних діелектриків відносять сегнето-, пьезо- і піроелектрики, електрети, матеріали квантової електроніки, рідкі кристали, електро-, магніто- і акустооптичні матеріали, діелектричні кристали з нелінійними оптичними властивостями та ін.

Класифікувати активні діелектрики складно у зв'язку з тим, що один і той же матеріал може проявляти ознаки різних активних діелектриків. Так, сегнетоелектрики часто поєднують властивості п'єзоелектриків. Крім того, немає різкої межі між активними і пасивними діелектриками. Один і той же матеріал залежно від умов експлуатації може виконувати функції пасивного ізолятора, або активні функції перетворюючого чи керуючого елемента.

1 СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКИ

Сегнетоелектриками називають речовини, що мають спонтанну (мимовільну) поляризацію, напрям якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля. Відмітною особливістю цих матеріалів є великі значення відносної діелектричної проникності, високі значення п'єзоелектричних постійних, нелінійні характеристики і електрооптичні властивості.

Назву сегнетоелектрики отримали від сегнетової солі, подвійній калій-натрієвої солі винно-кам'яної кислоти ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), у якій вперше була виявлена спонтанна поляризація.

У відсутності зовнішнього електричного поля сегнетоелектрики, як правило, мають доменну структуру. Домени – це макроскопічні області, що мають спонтанну поляризацію, яка виникає під впливом внутрішніх процесів у діелектриках. Лінійні розміри доменів складають 0.001 – 1 мм. Напрямок електричних моментів у різних доменів різний. В результаті сумарна поляризованість зразка в цілому дорівнює нулю.

Зовнішнє електричне поле змінює напрям електричних моментів доменів. Одночасно відбувається процес зародження і зростання нових доменів за рахунок зміщення доменних меж. У результаті відбувається переорієнтація вектору спонтанної поляризації у напрямі зовнішнього поля. Це створює ефект дуже сильної поляризації і обумовлює надвисокі значення діелектричної проникності сегнетоелектриків (до сотень тисяч). Залежність поляризованості P сегнетоелектрика від напруженості поля E нелінійна і при циклічній зміні E має вигляд петлі гістерезису (рис.1.1).

Наявність петлі гістерезису є основною властивістю сегнетоелектриків, яка відрізняє їх від інших класів діелектриків.

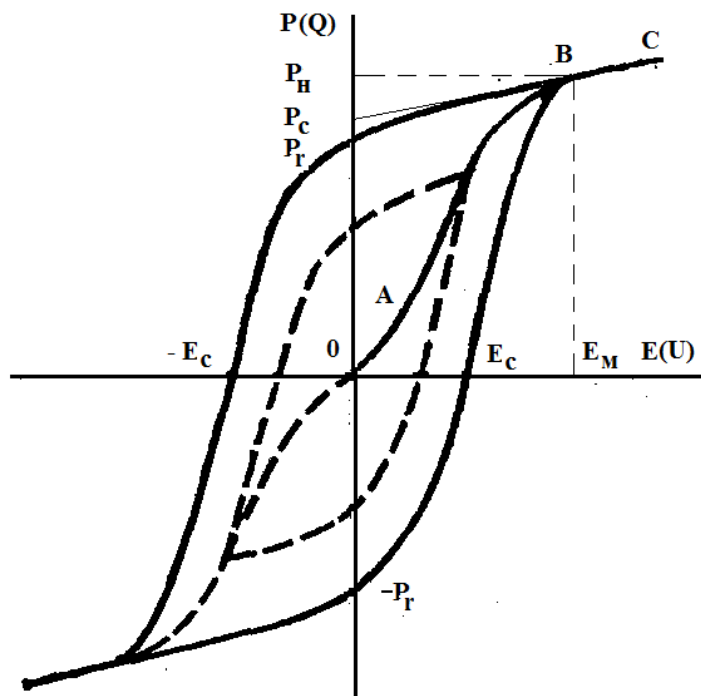


Рисунок 1.1 – Залежність поляризованості P сегнетоелектрика від напруженості поля E

Діелектричний гістерезис обумовлений необоротним зсувом доменних кордонів під дією електричного поля і свідчить про додаткові витрати енергії, які пов'язані з орієнтацією доменів. Площа петлі гістерезису пропорційна енергії, що розсіюється у діелектрику за один період. Тому сегнетоелектрики характеризуються великим значенням тангенса кута втрат ($\operatorname{tg} \delta = 0.1$). Коли напруженість поля досягає значення E_m гістерезисна петля стає граничною петлею діелектричного гістерезису. При подальшому збільшенні напруженості поля поляризованість продовжує декілька зростати (ділянка ВС) за рахунок звичайних видів поляризації.

Зменшення напруженості поля супроводиться зменшенням поляризованості зразка по кривій BP_r і при $E = 0$ поляризованість зразка зберігається. Це значення поляризованості зразка при $E = 0$ отримало назву залишкова поляризованість.

Напруженість поля E_c , при якій відбувається зміна напрямку поляризованості, називають коерцитивною силою. За значенням коерцитивної сили E_c сегнетоелектричні матеріали розділяються на сегнетом'які, у яких $E_c \leq 0,1$ МВ/м, і сегнетотверді, в яких $E_c \geq 1$ МВ/м.

З граничної петлі діелектричного гістерезису, окрім вказаних параметрів, можна визначити також і інші характеристики. Наприклад, екстраполяція відрізка ВС до пересічення з віссю P дозволяє приблизно визначити величину спонтанної поляризації P_c .

Відношення P_r до P_n називається коефіцієнтом прямокутності петлі гістерезису

$$K_{\text{ппр}} = P_r / P_n. \quad (1.1)$$

Цей коефіцієнт є однією з основних характеристик сегнетоелектриків, які використовуються у комп'ютерах, як пристрої пам'яті.

Діелектрична проникність сегнетоелектриків зазвичай визначається у слабких електричних полях і відповідає похідною $\partial P / \partial E$ на початковій ділянці кривої ОАВ, (рис. 1.1).

Сегнетоелектрики часто називають фероелектриками, у зв'язку з тим, що поведінка сегнетоелектриків в електричному полі подібна до поведінки феромагнетиків у магнітному полі. Відмінність між сегнетоелектриками і феромагнетиками полягає в тому, що при поміщенні їх в електричне поле міняється вектор електричного зсуву $\mathbf{D} = \mathbf{E} + \mathbf{P}$, а у феромагнетиків при поміщенні в магнітне поле міняється індукція $\mathbf{B} = \mathbf{H} + \mathbf{I}$.

Характерним параметром сегнетоелектриків є сегнетоелектрична точка Кюрі – температура, при якій виникає (при охолодженні) або зникає (при нагріванні) спонтанна поляризація, а діелектрична поляризація досягає свого максимального значення. Після досягнення точки Кюрі доменна структура розпадається і сегнетоелектрик переходить в пароелектричний стан. Цей процес супроводжується різким зменшенням $\tan \delta$, оскільки зникають втрати на гістерезис. При температурах вище за точку Кюрі залежність діелектричної проникності від температури підкоряється закону Кюрі-Вейса

$$\varepsilon = \frac{C}{T - \Theta}, \quad (1.2)$$

де C – константа Кюрі; Θ – температура Кюрі-Вейса.

На рисунку 1.2 приведені залежності поляризації і діелектричної проникності сегнетоелектрика від температури. Особливістю даної залежності є наявність характерного гострого максимуму ε , коли температура досягає значення T_c – температури Кюрі [3].

Вище за температуру Кюрі спонтанна поляризація зникає ($P_s = 0$) і діелектрик переходить в пароелектричний стан.

При пониженні температури нижче T_s поляризація посилюється ($P_s \neq 0$) і діелектрик переходить у сегнетоелектричний стан.

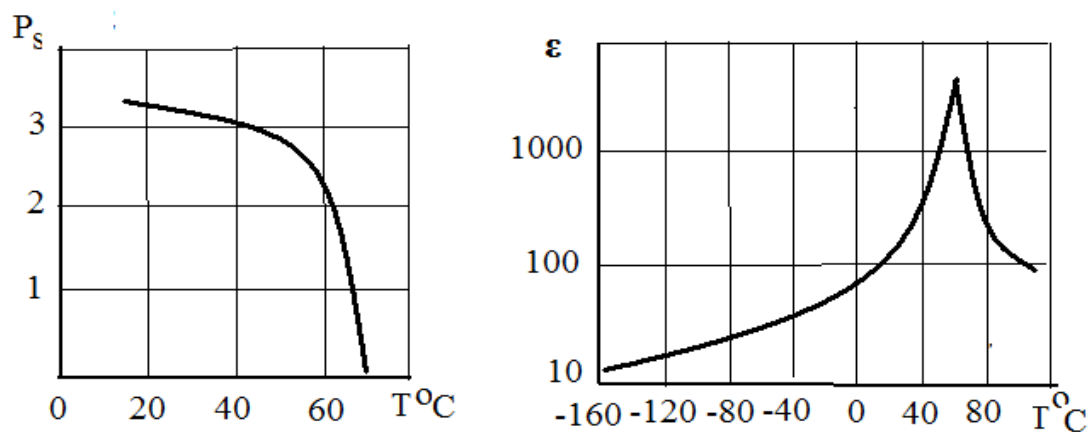


Рисунок 1.2 – Залежність поляризації і діелектричної проникності від температури для сегнетоелектрика (тригліцинсульфат)

За типом хімічного зв'язку і фізичними властивостями сегнетоелектрики підрозділяють на іонні і дипольні кристали. До іонних сегнетоелектриків відносяться титанат барію (BaTiO_3), титанат свинцю (PbTiO_3), ніобат літію (LiNbO_3), танталат літію (LiTaO_3) і ін. Ці з'єднання не розчинні у воді, володіють значною механічною міцністю, легко виходять у вигляді полікристалів за керамічною технологією, мають вищу температуру Кюрі і більше значення спонтанної поляризованої, чим дипольні сегнетоелектрики.

До дипольним сегнетоелектриків відносяться сегнетова сіль, дігідросульфат калію (KH_2PO_4), нітрит натрію (NaNO_2) і ін. Дипольні сегнетоелектрики дуже добре розчиняються у воді і мають малу механічну міцність, точка Кюрі у багатьох з них набагато нижче кімнатної температури.

Якщо сегнетоелектрик помістити в електричне поле сумарна поляризація його збільшується (рис. 1.3). У зв'язку з тим що діелектрична проникливість є відношенням вектора електричного зміщення до вектору напруженості електричного поля $\epsilon = \mathbf{D} / \mathbf{E}$, то в області різкого зростання поляризації діелектрична проникність сегнетоелектриків досягає максимального значення. Після того, як відбулася поляризація доменів, і вони заповнили весь кристал, зростання поляризації припиняється.

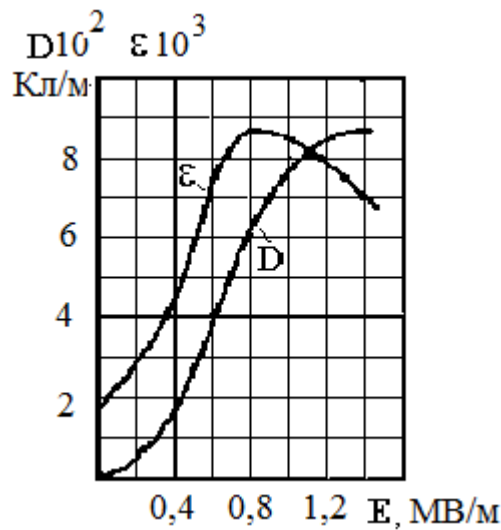


Рисунок 1. 3 – Залежність вектора електричного зміщення \mathbf{D} і діелектричної проникності ϵ від напруженості електричного поля \mathbf{E}

На поведінку сегнетоелектрика в електричному полі істотно впливає температура. При досягненні певної температури сегнетоелектрики переходять в параелектричний стан. Цю температуру називають температурою Кюрі.

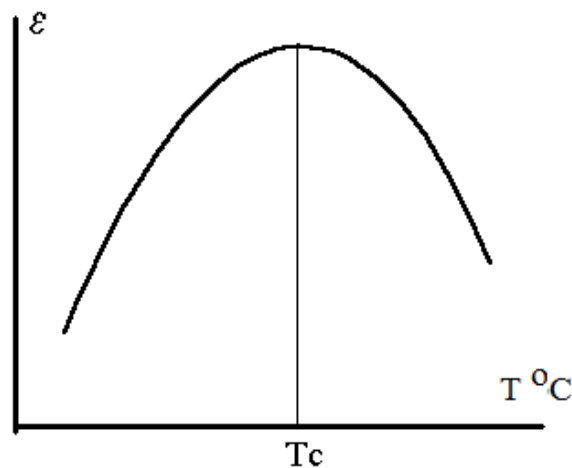


Рисунок 1.4 – Залежність діелектричної проникності сегнетоелектрика від температури

При підвищенні температури кінетична енергія іонів зростає, і взаємодія між іонами які утворюють дипольні моменти, зменшується. У зв'язку з цим поворот діполей полегшується, і максимум поляризації спостерігається при мен-

ших значеннях напруженості електричного поля. Тому, діелектрична проникність сегнетоелектриків зростає. При переході сегнетоелектрика у параелектричний стан його діелектрична проникність досягає максимуму. Подальше зростання температури, призводить до того, що теплові коливання розорієнтують диполі і діелектрична проникність знижується.

Спонтанна поляризація спостерігається в сегнетоелектриках при зміні частоти у широкому діапазоні [4]. При збільшенні частоти відносна діелектрична проникність трохи зменшується, а діелектричні втрати зростають (рис.1.5).

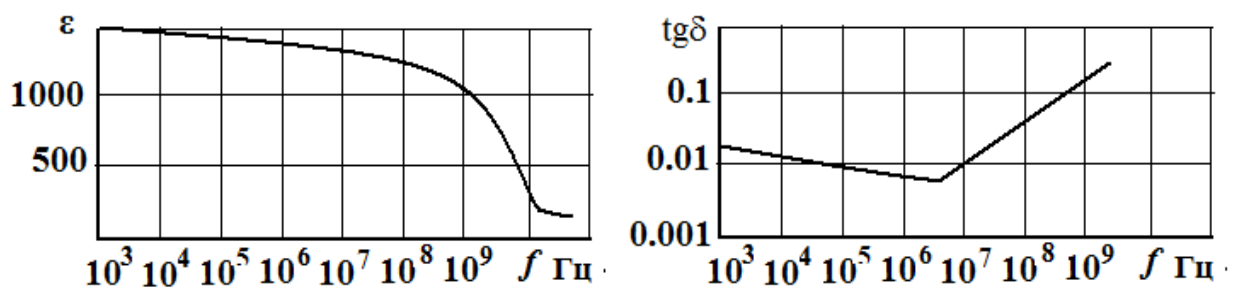


Рисунок 1.5 - Залежність діелектричної проникності і $\text{tg}\delta$ сегнетоелектрика від частоти

Сегнетоелектрики застосовуються для виготовлення низькочастотних конденсаторів, термоелектричних і піроелектричних перетворювачів, діелектричних підсилювачів і модуляторів, осередків пам'яті і т.д.

Для виготовлення конденсаторів застосовується сегнетокераміка, яка відрізняється наступними особливостями: має велику величину діелектричної проникності з малою залежністю її від температури, невеликі втрати, слабку залежність $\text{tg}\delta$ від напруженості електричного поля (малу нелінійність), високі значення питомої об'ємної і поверхневої опору та електричної міцності.

Сегнетоелектричні матеріали, що застосовуються для виготовлення певних типів конденсаторів відрізняються електричними характеристиками, які залежать від концентрації компонентів, які входять до їх складу.

Сегнетоелектрики, що володіють різко вираженими нелінійними властивостями, застосовуються для виготовлення нелінійних конденсаторів – варикондів. Одна з основних характеристик варикондів це коефіцієнт нелінійності $K = C_{\max} / C_{\text{нач}}$, величина якого перебуває в межах від 4 до 50. Зі збільшенням частоти цей коефіцієнт зменшується. У таблиці 1.1 наведені характеристики сегнетокерамики, яка застосовується для виготовлення варикондів [4].

Таблиця 1.1 – Характеристики сегнетокерамики, яка застосовується для виготовлення варікондів.

Матеріал	T°С	ϵ_n	$K_{\text{эф}}$	$E_{\text{макс}}$ кВ/м	$\text{tg}\delta$
ВК-1	75±10	2000	6 – 8	150 – 200	0,02
ВК-2	75±10	2000	15 – 20	120 – 150	0,01
ВК-3	25±10	10000	1 – 2	50 – 100	0,03
ВК-4	105±10	1800	10 – 16	250 – 300	0,015
ВК-5	75±10	2000	35 – 50	80 – 100	0,01
ВК-6	200	400	20 – 50	500 – 600	0,03
ВК-7	-10	3000	–	–	0,001

Вариконди виготовляються у вигляді дисків або у вигляді дисків, зібраних в циліндр. Номінальне значення ємності вариконду знаходиться в межах від 10пФ до 0,22 мкФ. При виробництві варикондів найбільш застосовуються матеріали ВК-1, ВК-2 і ВК-4. Характеристики варикондів з цими матеріалами наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Характеристики варікондів з матеріалів ВК-1, ВК-2, ВК-4

Тип вариконду	Номінальна ємність (U = 5В, f = 50Гц), пФ	Тип вариконду	Номінальна ємність (U = 5В, f = 50Гц), пФ	Тип вариконду	Номінальна ємність (U = 5В, f = 50Гц), пФ
ВК1-0	100	ВК2-1	470	ВК4-М	10 и 22
ВК1-1	510 і 1500	ВК2-2	2200	ВК4-0	68
ВК1-2	2700 і 5100	ВК2-3	6800	ВК4-1	220
ВК1-3	6800 і 12000	ВК2-4	10000	ВК4-2	1500
ВК1-Б	0,15 і 0,2мкФ	ВК2-3Ш	6800	ВК4-3	4700
ВК2-5М	10 і 22	ВК2-5	0,15мкФ	ВК4-4	6800
ВК2-0	100	ВК2-БШ	0,15та 0,22мкФ	ВК4-Б	100000

Такі конденсатори знайшли застосування в різних радіотехнічних пристроях параметричних підсилювачах, низькочастотних підсилювачах потужності, фазообертачах, помножувачах частоти, стабілізаторах напруги та ін.

Кристали деяких сегнетоелектриків мають сильно виражений електрооптичний ефект, який полягає в зміні показника переломлення матеріалу під впливом зовнішнього електричного поля. Коли коефіцієнт переломлення змінюється пропорційно напруженості поля ефект називається лінійним і квадратичним – якщо спостерігається квадратична залежність від напруженості поля. Сегнетоелектрики з такими властивостями використовуються для модуляції лазерного випромінювання, яке впливає на матеріал. Для таких електрооптичних модулаторів використовуються кристали ніобата літію LiNbO_3 , прозора сегнетокераміка системи ЦТСЛ, яка представляє собою тверді розчини цирконата – титанату свинцю з оксидом лантану.

Деякі сегнетоелектрики мають властивості напівпровідників. Так, при легуванні сегнетоелектричної кераміки BaTiO_3 та твердих розчинів $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ і $(\text{Ba},\text{Pb})\text{TiO}_3$ неодімом і марганцем отримують матеріали, які називаються сегнетонапівпровідниками. У таких матеріалах, завдяки легуванню, виникають донорні і акцепторні рівні, в результаті цього їх провідність істотно підвищується до значень, які відповідають напівпровідникам. Однак висока провідність спостерігається лише в полярній фазі при температурах нижче точки Кюрі. Поблизу точки Кюрі провідність різко зменшується, але при нагріванні значно вище точки Кюрі вона починає знову зростати. Такий ефект отримав назву позисторного. Керамічні позистори володіють низьким «холодним» і високим «гарячим» опором. Такі елементи застосовуються у вимірювальній техніці, в системах авторегулювання, системах теплового контролю і т.д.

2 П'ЄЗОЕЛЕКТРИКИ

Прямий п'єзоефект був відкритий братами Кюрі у 1880 р. Вони виявили виникнення електростатичних зарядів на пластині, вирізаній з кристала кварцу, при дії на неї механічного зусилля. Величина зарядів була пропорційна прик-

ладеній механічній напрузі. Після зняття механічної дії, електричні заряди зникали.

Одночасно з прямим п'єзоефектом був виявлений і зворотний п'єзоефект, який полягав в тому, що під впливом електричного поля відбувалася механічна деформація зразка. Величина деформації була прямо пропорційна напруженості електричного поля.

На відмінність від електрострикції, яка пов'язана з деформацією твердого або рідкого зразка в електричному полі, п'єзоефект спостерігається тільки в твердих діелектриках з певною кристалічною структурою. Також при п'єзоефекті залежність механічної деформації від напруженості електричного поля має лінійний характер, у відмінності від електрострикції, при якій ця залежність носить квадратичну залежність.

П'єзоефект спостерігається лише в іонних і сильнополярних діелектриках, в структурі яких відсутній центр симетрії кристалічної решітки і які мають високий питомий опір.

Електричний заряд Q , який виникає на поверхні діелектрика при дії механічного зусилля F , буде рівний

$$Q = d \cdot F, \quad (2.1)$$

де Q – величина заряду, F – величина прикладеної сили, d – коефіцієнт пропорційності між зарядом і прикладеною силою, званий п'єзомодулем.

Розділивши величину заряду і прикладену силу на площу S , отримаємо

$$Q/S = d \cdot F/S \quad (2.2)$$

$$\text{або} \quad q_s = P = d \cdot \delta, \quad (2.3)$$

де q_s – поверхнева щільність зарядів, P – поляризованість, δ – механічна напруга у перерізі діелектрика.

П'єзомодуль d чисельно дорівнює заряду, який виникає на одиниці площі поверхні діелектрика при додатку до нього одиниці тиску. Величина п'єзомодуля знаходиться в межах $10^{-10} - 10^{-12}$ Кл/Н.

При зворотному п'єзоефекті зміна розмірів діелектрика $\Delta l / l$ пропорційна напруженості електричного поля E

$$\Delta l / l = \varepsilon = d \cdot E, \quad (2.4)$$

де ε – відносна деформація.

П'єзомодулі d прямого і зворотнього п'єзоефекту для одного і того ж матеріалу рівні між собою.

Слід зазначити, що наведені вище рівняння в спрощеному виді дають опис п'єзоефекту. Реальний опис п'єзоелектричного ефекту набагато складніший. Пов'язано це з тим, що механічна напруга є тензорною величиною, яка містить шість незалежних компонентів, тоді як поляризація є векторною величиною. У зв'язку з цим п'єзомодуль, який встановлює зв'язок між вектором поляризації і механічною напругою, є тензором третього рангу, що має 18 незалежних компонентів. У тензорній формі рівняння прямого і зворотнього п'єзо-ефектів має наступний вигляд:

$$P_i = d_{ij} \cdot \sigma_j, \quad (2.5)$$

$$\varepsilon_j = d_{ji} \cdot E_i, \quad (2.6)$$

де $i = 1, 2, 3$ – компоненти вектору поляризованості; $j = 1, 2 \dots 6$ – компоненти тензора механічної напруги або деформацій.

Важливою характеристикою п'єзоелектриків є також коефіцієнт електро-механічного зв'язку k . Для прямого п'єзоефекту квадрат цього коефіцієнта є відношенням механічної енергії, яка генерирується п'єзоелементом до повної електричної енергії, отриманої від джерела живлення.

$$k^2 = W_3 / W, \quad (2.7)$$

де W_3 – електрична енергія, генерована п'єзоелектриком; W – енергія, що отримана від джерела живлення і витрачається на деформацію і на поляризацію.

При зворотному п'єзоефекту енергія зовнішнього джерела витрачається на зарядку ємності п'єзоелектрика і на його деформацію.

$$k^2 = W_m / W, \quad (2.8)$$

де W_m – щільність енергії механічної деформації

$$W_m = C \cdot X^2 / W, \quad (2.9)$$

C – модуль пружності; X – зміщення.

Чисельне значення k для прямого і зворотного п'єзоефектів рівні між собою.

П'єзокерамічні матеріали прийнято розділяти на чотири функціональні групи. До першої групи односять матеріали, які використовуються для виготовлення високочутливих елементів, працюючих в режимі прийому або випромінювання механічних коливань. Характерною особливістю таких матеріалів є високе значення п'єзомодуля.

Матеріали другої групи використовуються для виготовлення генераторів сильних сигналів, які працюють в умовах сильних електричних полів або високої механічної напруги. Ці матеріали мають високий питомий електричний опір.

Матеріали третьої групи використовують для виготовлення п'єзоелементів, що мають підвищену стабільність резонансних частот залежно від температури і часу.

Матеріали четвертої групи використовуються для виготовлення високотемпературних п'єзоелементів.

П'єзоелектричні властивості мають багато речовин, у тому числі – усі сегнетоелектрики.

У звичайній сегнетокераміці, як ізотропному середовищу п'єзоефект не спостерігається. Для надання п'єзоелектричних властивостей її піддають поляризації. Для цього сегнетокераміку витримують у сильному електричному полі при температурі 100 – 150 °С тривалий час. В результаті цього домени придбавають поляризованість орієнтовану переважно у напрямі поля. Після зняття зовнішнього поля в кераміці зберігається стійка залишкова поляризація. З ізотропного матеріалу кераміка перетворюється на анізотропну. Поляризовану сегнетокераміку, називають п'єзокерамікою, з якої виготовляють активні елементи різних форм і розмірів.

Одним з матеріалів для виготовлення п'єзокерамічних елементів є тверді розчини $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ (цирконат – титанат свинцю або скорочено ЦТС).

Низькою собівартістю відрізняється п'єзокераміка на основі титанату барію. BaTiO_3 (ТБ–1). До достоїнств цього матеріалу слід віднести просту технологію виготовлення і відсутність у складі летких при випаленні компонентів.

Високу температурну стабільність характеристик мають тверді розчини титанатів барію і кальцію з добавкою кобальту (ТБК– 3) і титанатів барію, кальцію і свинцю (ТБКС).

На основі твердих розчинів титанату – цирконату свинцю розроблена серія п'єзоелектричних матеріалів, що носять умовну назву ЦТС. Для поліпшення характеристик в основний розчин вводяться добавки титанату стронцію, а також оксиди ніобію, танталу, лантану, неодіму та ін.

У цих матеріалах відсутні низькотемпературні фазові переходи, що призводить до високої стабільності діелектричної проникності і п'єзомодуля в порівнянні з характеристиками кераміки на основі титанату свинцю. Температура Кюрі цих матеріалів перевищує 250 °С. Проте технологія виготовлення цієї кераміки більш складна у зв'язку з тим, що до її складу входить оксид свинцю, який випаровується при випаленні.

Властивості деяких п'єзокерамічних матеріалів приведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристики п'єзокерамічних матеріалів.

Марка матеріалу	Функціональна група	Діелектрична проникливість	Точка Кюрі, °С	Коефіцієнт електроємного зв'язку	П'єзомодуль $(d) \cdot 10^{-11}$, Кл/Н, не менше	
					d_{31}	d_{33}
1	2	3	4	5	6	7
ТБ-1	1	1500±300	110	0,20	4,5	10
ТБК –3	2	1200±200	95	0,2	4,3	8,3
ТБКС	3	450±50	150	0,17	2	5
ЦТС 19	1	1725±325	290	0,4	10,0	20,0
ЦТСНВ-1	1	2250±560	240	0,45	16,5	40,0
ЦТС-23	2	1075±225	275	0,43	10,0	20,0
ЦТС-24	2	1075±225	270	0,45	10,0	20,0
ЦТБС-3	2	2300±500	180	0,45	12,5	32,0
ЦТСС-1	2	1150±150	260	0,43	7,5	18,0
ЦТС-22	3	800±200	300	0,20	2,0	5,0
ЦТС-35	3	1000±200	300	0,38	7,0	Не норм.
ЦТС-21	4	550±150	400	0,2	2,7	6,7
НБС 1	2	1600±300	245	0,28	6,7	16,7
НБС-3	3	1800±400	250	0,20	4,5	10,0

Найбільш відомим природним матеріалом, що має п'єзоелектричні властивості являється монокристалічний кварц. Великі природні прозорі кристали кварцу дістали назву гірського кришталю.

У кристалах кварцу прийнято розрізняти три головні осі: X – вісь, що проходить через вершини шестикутника поперечного перерізу (таких осей 3); Y – вісь, перпендикулярну осям шестикутника поперечного перерізу (таких осей також три); Z – вісь, що проходить через вершини кристала (рис.2.1).

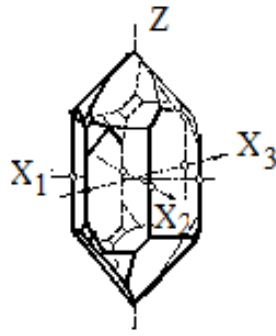


Рисунок 2.1 – Кристал кварцу

Найбільший п'єзоелектричний ефект мають пластини, які вирізані перпендикулярно осі X . У пластинах, вирізаних перпендикулярно осі Z п'єзоелектричний ефект відсутній.

Полірована плоскопаралельна пластинка кварцу з нанесеними на бічні поверхні електродами є п'єзоелектричним резонатором з певною резонансною частотою коливань, яка залежить від товщини пластинки і напрямку зрізу. Такі резонатори відрізняються низьким значенням $\text{tg}\delta$ і високою механічною добротністю. Проте, природні кристали кварцу, як правило, містять дефекти, які знижують їх характеристики. У зв'язку з цим все більше застосування отримують штучні кристалами, які вирощують з насичених кремнієм лужних розчинів.

У кінці 60 років дев'ятнадцятого століття були уперше отримані високоефективні полімерні п'єзоелектрики на основі полівінілденфториду (ПВДФ), які за своїми технічними характеристиками були близькі до п'єзокераміки.

П'єзоплівка з ПВДФ і композитів на її основі швидко знайшла застосування у безконтактних перемикачах клавіатурах ЕОМ, телефонних номеронабірниках і так далі.

Матеріали з ПВДФ мають більш високу стабільність їх п'єзовластивостей в порівнянні із з керамікою ЦТС. Так, основні параметри композитів з ЦТС зменшуються на 4% в рік на протязі 10 років, а у ПВДФ – на 1 % в рік на протязі 10 років.

Застосовуватися починають також композиційні полімерні п'єзоелектрики, які отримують змішенням полімерів з п'єзоактивним наповнювачем, як правило, п'єзокерамікою.

Освоєно промислове виробництво полімерних п'єзоматеріалів на основі полівінілденфториду у вигляді металізованих плівок завтовшки від 5 мкм до 1–2 мм.

Полівінілденфторид і сополімери вінілденфториду з іншими мономерами мають наступні властивості: здатністю до переполаризації, гістерезисними залежностями поляризації від напруженості електричного поля, температурою Кюрі.

Матеріали, що мають п'єзоелектричний ефект також застосовуються для створення ультразвукових випромінювачів, датчиків тиску, деформацій, прискорень і вібрацій, п'єзореzonансних фільтрів електричних сигналів, ліній затримки, п'єзотрансформаторів і п'єзодвигунів і так далі.

3 ЕЛЕКТРЕТИ

Електретами називають діелектрики, які можуть тривалий час зберігати електризований стан, після закінчення зовнішньої дії, що викликала електризацію і які створюють в навколишньому просторі електростатичне поле у відсутність зовнішньої енергетичної дії. Аналогічно постійним магнітам електрети створюють навколо себе електричне поле. Вперше електрети були отримані в 1922 році японським вченим Егучі, який охолодив в сильному електричному полі розплав карнаубського воску і каніфолі. Під впливом поля сталася орієнтація полярних молекул і після матеріал залишився в поляризованому стані. Згодом були розроблені і інші технології отримання електретів.

Залежно від способу створення електретного стану в діелектриках розрізняють такі види електретов:

- електроелектрети, які отримують при витримці матеріалів у сильних електричних полях при кімнатній температурі. При цьому під дією електричного по-

ля відбувається перерозподіл електронів. Одна поверхня матеріалу містить надлишок електронів, а інша – їх недолік;

- трибоелектрети, які отримують, впливаючи на матеріал тертям. При цьому відбувається руйнування молекул, що проводить до несиметричного розташування зарядів;

- фотоелектрети отримують одночасною дією на матеріал електричного поля і світлового випромінювання. Опромінення матеріалу переводить атоми у збуджений стан і зменшує роботу виходу електронів;

- короноелектрети утворюються при дії на матеріал коронного розряду. При приміщенні діелектрика в зону дії коронного розряду відбувається насичення його поверхонь іонами протилежних знаків;

- радіоелектрети отримують дією на матеріал пучками заряджених часток високої енергії;

- магнетоелектрети утворюються в результаті дії на матеріал магнітного поля;

- механоелектрети отримують при дії на матеріал механічних навантажень.

Знак заряду електрету може співпадати або не співпадати зі знаком формувальної напруги. Якщо знак заряду електрету і знак заряду формувальної напруги співпадають, то такий заряд називається гомозарядом. При неспівпаданні знаків зарядів – гетерозарядом.

Гомозаряд утворюється в результаті інжекції заряджених часток в діелектрик ззовні. Гетерозаряд формується за рахунок зміщення до протилежних сторін власних зарядів діелектрика.

У органічних полярних електретів, як правило, переважають гетерозаряди, у неорганічних (керамічних) матеріалах і органічних неполярних діелектриках – гомозаряди.

Гомозаряди зберігаються впродовж тривалішого часу в порівнянні з гетерозарядами.

Як правило процес отримання електретного стану полягає в охолодженні матеріалу в електричному полі із заданою напруженістю E від температури T_1 ,

при якій диполі вільно обертаються, до температури T_2 , коли диполі заморожені в певних положеннях.

Оцінити величину поляризації можна використовуючи формулу Дебая для дипольної орієнтації

$$P = \frac{n\mu^2 E}{3kT_3}, \quad (3.1)$$

де n – концентрація полярних молекул;

μ – дипольний момент молекули;

T_3 – температура між T_1 і T_2 , при якій відбувається заморожування диполів.

Приведена формула є наближеною і справедлива тільки для системи хаотично орієнтованих вільних диполів.

Час життя електретов в нормальних умовах може досягати десятків років. Проте, він швидко зменшується з підвищенням температури і вологості навколишньої середовища.

Однією з основних характеристик електретов є поверхнева щільність заряду σ . Напруженість зовнішнього електричного поля, що створюється електретами, пропорційна поверхневій щільності заряду. У зв'язку з тим, що значення σ і його знак може змінюватися спочатку після виготовлення електрету, на практиці використовують не початкове значення σ , а що встановилося, яке називають поверхневою щільністю стабілізованого заряду. Величина цього параметру у різних електретів знаходиться в межах від 10^{-6} до 10^{-4} Кл/м² (рис. 3.1).

Часом життя електрета називають час, на протязі якого значення поверхневої щільності стабілізованого заряду зменшується у «е» разів.

У нормальних умовах час життя електретів може досягати десятків років. Проте, воно швидко зменшується з підвищенням температури і вологості довкілля.

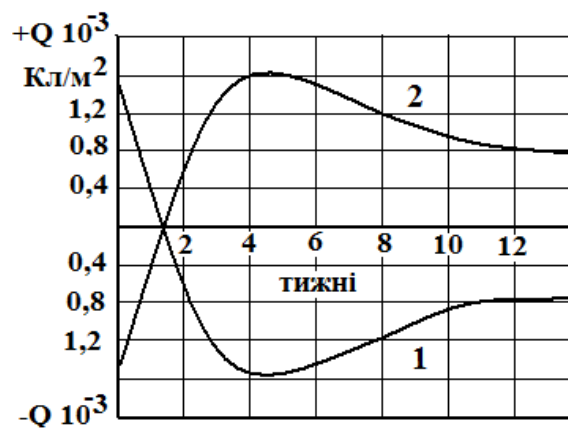


Рисунок 3.1 – Залежність заряду електрету від часу

1 – сторона електрета, звернена до мінуса поляризуючої напруги;

2 – сторона електрета, звернена до плюса поляризуючої напруги

Якщо електрет помістити між обкладаннями конденсатора (рис. 3.2), то напруженість поля E в повітряному проміжку завтовшки h_v буде дорівнювати

$$E = \frac{\sigma / \epsilon_0}{1 + \epsilon h_v / h_z} \quad (3.2)$$

а щільність заряду

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 U_z}{h_v}, \quad (3.3)$$

де h_z – товщина електрету; U_z – різниця потенціалів між поверхнями електрету.

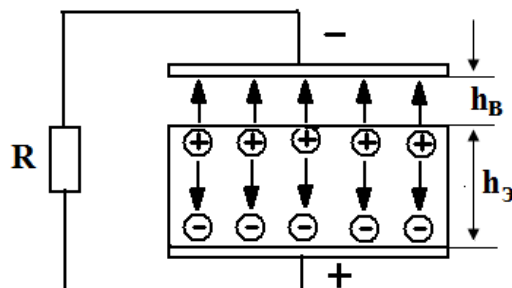


Рисунок 3.2 – Електрет у плоскому конденсаторі

У даний час електретний стан виявлений більш ніж у сімдесяти діелектричних матеріалів [5]. До електретних матеріалів належать:

- природні діелектрики – віск, парафін, каніфоль, бурштин, слюда та ін.;
- неорганічні матеріали – сірка, сітали, скло, сульфід цинку та ін.;
- органічні сполуки ароматичного ряду, наприклад, нафталін $C_{10}H_8$ та ін.;
- синтетичні полімери – політетрафторетилен, полістирол, поліпропілен, полівінілхлорид, полікарбонати та ін.;
- керамічні матеріали – Т-80 на основі TiO_2 , Т-150 на основі $CaTiO_3$ та ін.

У неорганічних (керамічних) і органічних неполярних матеріалах переважають гомозаряди, у органічних полярних – гетерозаряди.

Деякі характеристики електретних матеріалів приведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1–Характеристики електретних матеріалів.

Матеріал	ϵ	ρ Ом·м	σ мкКл/м ²
1	2	3	4
Поліетилентерафталат	3,2	1014	30
Полікарбонати	3,5	1014	50
Поліметілметакрилат	4	1012	30–80
Політетрафторетилен	2	1016	80
Кераміка $MgTiO_3$	15	1011	60
Кераміка $CaTiO_3$	150	1011	80–250

Найбільше практичне застосування знаходять електрети на основі полімерних плівок політетрафторетилену, полікарбонату та ін.

Використовуються електрети для виготовлення чутливих мікрофонів, робочий частотний діапазон яких складає $10^{-3} - 10^8$ Гц, телефонів, гідрофонів, дозиметрів, сенсорних вимикачів, датчиків атмосферного тиску і вологості, електрометрів та ін.

4 ПІРОЕЛЕКТРИКИ

Піроелектриками називаються кристалічні діелектрики, на поверхні яких при зміні температури виникають електричні заряди, в результаті прояви, так званого піроелектричного ефекту. Цей ефект обумовлений зміною спонтанної

поляризації в полярних кристалах, коли температура змінюється однорідно в їх об'ємі.

Вперше піроелектричний ефект спостерігав грецький філософ Пліній 2000 років тому при нагріві мінералу турмаліну. Результати досліджень показали, що при зміні температури пластини турмаліну товщиною 1 мм на 10 °С виникає різниця потенціалів близько 10 В. Зафіксувати піроелектричний ефект можливо при вимірі струму в замкненому ланцюзі або при вимірі напруги в розімкненому ланцюзі. Вимірний струм відповідає температурним змінам поляризованості P_s , тобто

$$I_p = c \cdot dP_s/dT \quad (4.1)$$

При незмінній температурі спонтанна поляризованість піроелектрика компенсується вільними зарядами протилежного знаку за рахунок процесів електропровідності і адсорбції заряджених часток з навколишньої атмосфери. Зміна температури ΔT супроводиться зміною поляризації, що приводить до звільнення деякого заряду на поверхні піроелектрика. Рівняння, яке зв'язує P_0 і T , має вигляд:

$$\Delta P_{01} = p_1 \Delta T, \quad (4.2)$$

де p_1 – піроелектричні коефіцієнти, які можна розглядати як компоненти вектора \mathbf{p} (p_1, p_2, p_3). Бути піроелектриком можуть лише полярні кристалічні діелектрики, в яких ϵ не змінний при всіх перетвореннях симетрії полярний напрям, уздовж якого розташовується вектор P_0 , так звану полярну вісь.

У всіх центросиметричних кристалах спонтанна поляризація P_s дорівнює 0.

З 20 класів кристалів, що володіють п'єзоелектричними властивостями, піроелектриками є кристали тільки 10 класів симетрії. Вони мають таке позначення: 1, 2, 3, 4, 6, m, 2m, 3m, 4m і 6m (цифри – порядок полярної осі, буква m – площина симетрії, що проходить через полярну вісь). Їм відповідають кристали

систем: ромбічної, триклинної, моноклінної, тригональної, тетрагональної і гексагональної.

Зміна поляризації в піроелектриках може відбуватися і під дією механічних напруг, тобто всі піроелектрики є п'єзоелектриками. Однак п'єзоелектрики не є піроелектриками.

Теплове розширення або стиснення піроелектриків при зміні температури викликає додаткову електричну поляризацію в кристалі. В результаті цього сумарна поляризація кристала змінюється.

Деякі піроелектрики мають сегнетоелектричні властивості, але на відміну від сегнетоелектриків напрямок їх поляризації не може бути змінено зовнішнім електричним полем.

До типових лінійних піроелектриків відноситься природний турмалін (алюмоборосілікат). Величина поляризованості у цього матеріалу становить $P_S = 17 \text{ мкКл} / \text{см}^2$. У синтезованих кристалів ніобату літію LiNbO_3 поляризованості досягає величини $P_S = 100 \text{ мкКл} / \text{см}^2$. [4]

Всі піроелектрики можна розділити на три групи.

До першої групи належать сегнетоелектрики, які володіють нелінійною залежністю поляризованості від температури, а вище температури Кюрі їх $P_S = 0$.

Щоб перетворити сегнетоелектрик в піроелектрик, його потрібно термополяризувати. Практичний інтерес представляють наступні піроелектрики цієї групи: трігліцинсульфат і його ізомери, ніобат і танталат літію, тонкі плівки нітрату калію, кераміка титанату свинцю і цирконат-титанату свинцю з різними добавками. Поблизу точки Кюрі пірокоефіцієнт цих матеріалів досягає максимального значення.

До другої групи піроелектричних кристалів слід віднести лінійні піроелектрики, в яких, на відміну від сегнетоелектриків, напрямок P_S однаков по всьому об'єму кристала, і він не змінюється зі зміною напрямку зовнішнього електричного поля.

До цієї групи піроелектриків відносяться монокристали CdS і ZnO , турмалін, сульфат літію і ін.

До третьої групи піроелектриків можна віднести полярні плівкові полімери – плівки полівініліденфториду. Піроелектричні властивості ці плівки набувають після поляризації їх при підвищеній температурі (130 °C) і при одночасному розтягуванні у 4 рази. Відмінною особливістю даних піроелектриків є високі механічні характеристики, що забезпечує їм певні перспективи при використанні в реальних пристроях.

У піроелектричних кристалах спостерігається також зворотний електрокалоричний ефект – зміна температури піроелектрика, викликане зміною значення електричного поля.

Піроелектричні коефіцієнти деяких кристалічних матеріалів наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Піроелектричні коефіцієнти кристалічних матеріалів

Матеріал	$p, \text{нКл} / (\text{см}^2\text{К})$
Турмалін	0,4
Сегнетоелектричні монокристали: LiTaO ₃ LiNiO ₃ Pb ₃ Ge ₃ O ₁₁	21 4 5
Керамічні сегнетоелектрики: – BaTiO ₃ – титанат-цирконат свинцю PZT-5	23 6–50
Полімери: – полівінілфторид (PVF) – полівініліденфторид (PVFD)	1 4

Широке застосування піроелектрики отримали в приладобудуванні. Принцип дії детекторів і приймачів випромінювання, виготовлених з піроелектриків заснований на поглинанні випромінювання і перетворення його в тепло. В результаті цього змінюється температура піроелектрика.

Піроелектричні приймачі, які використовуються для реєстрації теплового і електромагнітного випромінювань працюють в широкому діапазоні частот від 10^9 до 10^{20} Гц і мають високу чутливість.

Піроелектричні приймачі використовуються для реєстрації тільки мінливої в часі частини потужності потоку випромінювання, яка призводить до зміни температури піроелектрика. Швидкість зміни цього потоку може досягати 10^6 c^{-1} , а діапазон вимірюваної потужності $10^{-9} - 10^9 \text{ Вт}$.

Висока швидкодія піроелектриків дозволяє вимірювати параметри потужних імпульсів випромінювань тривалістю $10^{-5} - 10^{-10} \text{ с}$.

До переваг піродетекторів слід віднести те, що вони не потребують джерел живлення.

Також піроелектрики використовуються для створення джерел електричної енергії різних типів таких як:

- фотогальванічних напівпровідникових, ккд до 30 %;
- піроелектричних каскадних, ккд до 20 %;

Перетворювачі в яких використовуються піроелектрики застосовуються в теплометричних приладах для вимірювання температури, теплоємності, теплопровідності, теплообміну та ін. Гранична чутливість таких приладів складає 10^{-7} К .

Перспективним напрямком є використання піроелектриків в холодильному обладнанні. В результаті електрокалоричного ефекту відбувається перетворення електричної енергії в теплову, що приводить до охолодження кристалу.

Контрольні питання

1. Перечислите матеріали, які відносяться до активних діелектриків.
2. Вкажіть особливості сегнетоелектриків.
3. Яка температура називається «температурою Кюрі»?
4. Перерахуйте області застосування сегнетоелектриків.
5. Вкажіть особливості електретів.
6. Поясніть відміну прямого п'єзоелектричного ефекту від зворотного.

7. Поясніть чим відрізняються піроелектрики від сегнетоелектриків.
8. Перелічіть області застосування піроелектриків.
9. Вкажіть на які групи можна розділити піроелектрики.
10. Наведіть приклади матеріалів, які є піроелектриками.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Богородицкий Н. П. Электротехнические материалы : учебник / Н. П. Богородицкий, В. В. Пасынков, Б. М. Тареев. – Л. : Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.
2. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы : учебное пособие / М. Лайнс, А. Гласс. – М.: Мир, 1981. – 735 с.
3. Борисова М.Э. Активные диэлектрики: учебное пособие / М. Э. Борисова. – СПб., 2012. – 82 с.
4. Диэлектрики. Конспект лекций по курсу «Электротехническое материаловедение» / В. Н. Бородулин. – М.: МЭИ, 1993. – 60 с.
5. Колесов С. Н. Электротехнические и конструкционные материалы. : підручник / С. Н. Колесов, И. С. Колесов. – Київ : Транспорт України, 2002. – 384 с.

Навчальне видання

ДЬЯКОВ Євген Дмитрович

ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНІ МАТЕРІАЛИ

Розділ «Активні діелектрики»

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів 2 курсу денної, 3 курсу заочної і прискореної форм навчання
освітньо-кваліфікаційного рівня «бакалавр» за спеціальністю
141 – Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка)*

Відповідальний за випуск *Рожков П. П.*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *Є. Д. Дьяков*

План 2019, поз.100Л

Підп. до друку 25.03.2019. Формат 60 x 84/16

Друк на ризографі. Ум. друк арк. 1,1.

Тираж 50 пр. Зам. № .

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,

вул. Маршала Бажанова 17, Харків, 61002

Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.